



AUSLEGESCHRIFT  
 1227 004

Int. Cl.:

C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 17/03

Nummer: 1 227 004  
 Aktenzeichen: F 39482 IV b/12 o  
 Anmeldetag: 13. April 1963  
 Auslegetag: 20. Oktober 1966

1

Polyisocyanate mit mehr als zwei NCO-Gruppen im Molekül haben bei der Herstellung von homogenen oder porösen Kunststoffen, Lacken, Beschichtungen oder Klebstoffen im Rahmen des Isocyanat-Polyadditionsverfahrens eine große Bedeutung erlangt. Zusammen mit z. B. Polyhydroxylverbindungen als Gegenkomponenten erhält man immer vernetzte Endprodukte, die z. B. wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ihrer Formbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen sehr geschätzt sind.

Zur Herstellung von Polyisocyanaten mit mehr als zwei Isocyanatgruppen im Molekül aus Diisocyanaten sind zahlreiche Verfahren bekanntgeworden. Beispielsweise werden bei Umsetzung drei- und höherwertiger Alkohole mit einem Überschuß an Diisocyanat polyfunktionelle Urethanisocyanate erhalten.

Polyisocyanate mit Biuretstruktur entstehen bei der Einwirkung von Wasser, Schwefelwasserstoff oder Ameisensäure auf Diisocyanate entsprechend den deutschen Patentschriften 1 101 394, 1 165 580 und 1 174 760. Darüber hinaus werden Polyisocyanate mit Biuretstruktur gemäß der deutschen Patentschrift 1 174 759 durch Umsetzung von Monoaminen mit Diisocyanaten unter gleichzeitiger Abspaltung des dem Monoamin entsprechenden Monoisocyanates erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von mehr als zweiwertigen Isocyanaten mit Biuretstruktur bzw. Carbamylbiuretstruktur ist dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 3 Mol eines Diisocyanats der allgemeinen Formel



worin R einen divalenten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der substituiert sein oder auch Heteroatome enthalten kann, oder Gemische aus solchen Diisocyanaten und Triisocyanaten mit 1 Mol eines

Verfahren zur Herstellung von mehr als zweiwertigen Isocyanaten mit Biuretstruktur- bzw. Carbamylbiuretstruktur

Anmelder:

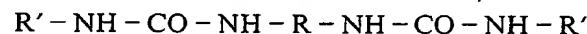
Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
 Leverkusen

Als Erfinder benannt:

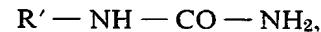
Dr. Hans-Joachim Hennig, Köln-Stammheim;  
 Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Otto Bayer,  
 Dr. Erwin Windemuth,  
 Dr. Wilhelm Bunge,  
 Dr. Kuno Wagner, Leverkusen

2

Harnstoffs der allgemeinen Formel

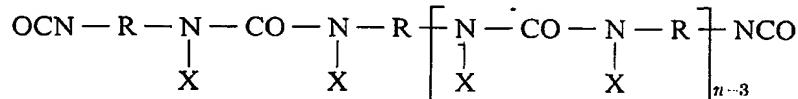


oder

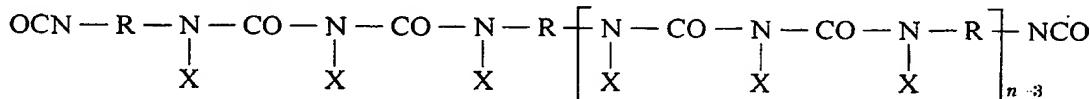


worin R die vorstehend genannte Bedeutung hat und R' einen monovalenten aliphatischen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein oder auch Heteroatome enthalten kann, oder mit Gemischen aus solchen Harnstoffen und trisubstituierten Harnstoffen, zumindest gegen Ende der Reaktion bei erhöhten Temperaturen bis zu 250°C umsetzt und daß man das gleichzeitig gebildete Monoisocyanat fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

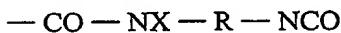
Die erfindungsgemäß herstellbaren, mehr als zweiwertigen Isocyanate mit Biuretstruktur gehorchen im wesentlichen der allgemeinen Formel



diejenigen mit Carbamylbiuretstruktur der allgemeinen Formel



In diesen Formeln bedeutet  $n$  eine ganze Zahl größer als 2, X Wasserstoff und mindestens einmal im Molekül die Gruppe



R gleiche oder verschiedene divalente Kohlenwasserstoffreste, die den verwendeten Diisocyanaten bzw. Bisharnstoffen entstammen.

Aus dem Reaktionsgemisch wird laufend ein Monoisocyanat der allgemeinen Formel R'—NCO entfernt.

Als Diisocyanate, welche für sich allein oder in Mischung miteinander als Ausgangsmaterial eingesetzt werden können, seien z. B. solche genannt, deren NCO-Gruppen gleiche Reaktionsfähigkeit aufweisen, wie z. B. Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Xylylendiisocyanat und Phenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethoxydiphenylmethan-4,4'-diisocyanat. Sehr gut geeignet sind auch Diisocyanate, deren NCO-Gruppen unterschiedliche Reaktionsfähigkeit aufweisen, wie z. B. 1-Methyl-benzol-2,4-diisocyanat, 1-Methyl-benzol-2,6-diisocyanat, 1-Chlor-benzol-2,4-diisocyanat, 3-Methyl-diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1-Methylcyclohexan-2,4-diisocyanat. Weiter geeignet sind die nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 1 175 601 herstellbaren perchlorierten Arylisocyanate, wie Perchlor-m-phenylendiisocyanat oder 1-Methyl-3,5,6-chlorbenzol-2,4-diisocyanat. Ferner sind geeignet Phosphorsäure-arylesterisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 126 379 beschrieben sind, z. B. der Phosphorsäure-tris-(4-isocyanatophenylester).

Die Mitverwendung von Triisocyanaten ist gleichfalls möglich. Genannt seien beispielsweise 1-Methylbenzol-2,4,6-triisocyanat, Diphenylmethan-2,4,4'-triisocyanat, 3-Methyl-diphenylmethan-4,6,4'-triisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat.

Alle genannten Di- und Triisocyanate sind durch Phosgenierung der entsprechenden Amine herstellbar. Höhermolekulare Umsetzungsprodukte der genannten Polyisocyanate, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen mit überschüssigen Anteilen Polyisocyanat erhalten werden, sollen hier nicht zur Herstellung der Polyisocyanate mit Biuretstruktur eingesetzt werden.

Als N,N'-disubstituierte Harnstoffe lassen sich z. B. verwenden: N,N'-Dimethylharnstoff, N-Methyl-N'-cylohexylharnstoff, N,N'-Diäthylharnstoff, N-Athyl-N'-butylharnstoff, N,N'-Di-n-propylharnstoff, N,N'-Diisopropylharnstoff, N,N'-Di-n-butylharnstoff, N,N'-Di-tert.-butylharnstoff, N,N'-Di-hexylharnstoff, N,N'-Diallylharnstoff, N,N'-Di-(3-methoxypropyl)-harnstoff, N,N'-Dicyclohexylharnstoff, N,N'-Dibenzylharnstoff, N,N'-Diphenylharnstoff, N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-harnstoff.

Als Bisharnstoffe seien beispielsweise genannt: N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Diäthyl-äthylenbisharnstoff, das Umsetzungsprodukt von 1 Mol  $\omega,\omega'$ -Diamino-di-n-propyläther mit 2 Mol Allylisocyanat, Verbindungen, wie man sie beispielsweise durch Umsetzung von Acrylnitril mit Glykol, anschließende Hydrierung zum Diamin und dessen Umwandlung mit Monoisocyanat zum Bisharnstoff erhält. Daneben können auch Polylakyl-

polyharnstoffe in geringen Anteilen mitverwendet werden.

Als monosubstituierte Harnstoffe lassen sich z. B. verwenden: Methylharnstoff, Äthylharnstoff, Iso-propylharnstoff, tert.-Butylharnstoff, Hexylharnstoff, Allylharnstoff, Cyclohexylharnstoff, Benzylharnstoff, Phenylharnstoff, m-Chlorphenylharnstoff.

Darüber hinaus können auch trisubstituierte Harnstoffe, wie z. B. Trimethylharnstoff, mitverwendet werden. Aus ihnen werden günstigstenfalls 1 Mol Monoisocyanat pro Mol trisubstituiertem Harnstoff erhalten. Die bei der Spaltung zurückbleibende Dimethylaminogruppe wirkt im Rahmen der Isocyanatpolyadditionschemie als Kettenstopper und kann somit zur Modifizierung der Polyisocyanate dienen.

Bei der Einwirkung von Diisocyanaten auf mono- und N,N'-disubstituierte Harnstoffe dürfte zunächst ein Biuretmonoisocyanat bzw. ein Carbamylbiuretdiisocyanat entstehen, aus dem bei erhöhten Temperaturen unter Molekülverkleinerung ein Monoisocyanat herausgespalten wird. Im weiteren Verlauf der Reaktion findet erneut Addition eines Diisocyanats an die Wasserstoffatome der Harnstoff- bzw. Biuretdiisocyanate statt. Isocyanatadditionsreaktionen verlaufen bei den gewählten erhöhten Temperaturen gleichzeitig und führen letztlich zu Produkten, die den angegebenen Formeln entsprechen. Erfnungsgemäß werden mindestens 3 Mol Diisocyanat mit 1 Mol mono- oder disubstituiertem Harnstoff zur Reaktion gebracht. Es ist aber vorteilhaft, die Umsetzung unter Verwendung überschüssiger Mengen Diisocyanat, z. B. 6 bis 10 Mol, auf 1 Mol substituierten Harnstoff vorzunehmen, wobei Diisocyanat als Lösungsmittel für das gebildete Polyisocyanat fungiert, und nach der Entfernung des Monoisocyanats monomeres überschüssiges Diisocyanat durch geeignete Verfahren wie Destillation, Dünnschichtverdampfung oder Extraktion vom Polyisocyanat abzutrennen.

Zur Durchführung des Verfahrens wird in den entsprechenden Mengenverhältnissen Diisocyanat und substituierter Harnstoff gemischt. Meist gelingt es, unter mäßigem Erwärmen den substituierten Harnstoff homogen im Diisocyanat zu lösen, wobei schon eine mäßige Reaktion beobachtet wird. Erst bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C findet die Abspaltung von Monoisocyanat und weitere Isocyanataddition statt.

Die fortlaufende Entfernung des sich im Verlauf der Reaktion bildenden Monoisocyanats bzw. von Monoisocyanatgemischen kann durch geeignete Maßnahmen erleichtert bzw. beschleunigt werden wie Abdestillieren unter vermindertem Druck oder Abtreiben mit Hilfe eines inerten Trägergases, das durch das Reaktionsgemisch hindurchgeleitet wird.

Es ist auch möglich, die Umsetzung des substituierten Harnstoffs mit Diisocyanat in Gegenwart von Lösungsmitteln, die keine mit NCO-Gruppen reagierende Wasserstoffatome enthalten dürfen, durchzuführen. Geeignet sind z. B. chlorierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Glykolmonomethylätheracetat, Dioxan. Zweckmäßigigerweise wählt man ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt sich beträchtlich von dem des abzudestillierenden Monoisocyanats unterscheidet, um eine einwandfreie Abtrennung zu erreichen.

Die Umsetzung von substituierten Harnstoffen mit einem Überschuß an polyfunktionellem Iso-

cyanat mit dem Ziel der Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Kondensationsprodukten wird auch in der deutschen Patentschrift 883 504 beschrieben. Nach der dort aufgezeigten Arbeitsweise wird die Abspaltung von Monoisocyanaten nicht beobachtet. Wie andererseits aus dem erfindungsgemäßen Verfahren ersichtlich, findet eine solche Abspaltung auch nur dann statt, wenn durch geeignete Maßnahmen die sofortige Entfernung des Monoisocyanats ermöglicht wird. Hierzu ist es erforderlich, unter Temperaturbedingungen zu arbeiten, bei denen Abspaltung des Monoisocyanats erfolgt, wie auch sinnvoll die Reaktionspartner zu kombinieren. Sind relativ hochsiedende Monoisocyanate zu erwarten, so wird man im Siedepunkt noch höher liegende Diisocyanate, wie z. B. das 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, einsetzen und bei hohen Temperaturen bis 250°C und dazu noch unter verminderter Druck arbeiten. Haben andererseits die zu erwartenden Monoisocyanate bei Atmosphärendruck z. B. unter 100°C liegende Siedepunkte, so vergrößert sich die Auswahl der geeigneten Polyisocyanate, und als Arbeitstemperatur sind 150 bis 180°C bereits ausreichend. Gegebenenfalls wird auch in diesen Fällen unter verminderter Druck gearbeitet.

Nach »Angewandte Chemie«, 72 (1960), S. 1002, werden ebenfalls Harnstoffe mit Diisocyanaten umgesetzt. Endprodukte dieser Arbeitsweise sind substituierte Harnstoffe und niedrigsiedende Monoisocyanate, während erfindungsgemäß als Hauptprodukte Polyisocyanate mit Biuret- bzw. Carbamylbiuretstruktur entstehen, die mindestens drei NCO-Gruppen im Molekül enthalten.

Die Verfahrensprodukte sind entweder feste Harze oder visose Flüssigkeiten. Aromatische Diisocyanate führen meist zu bröckeligen Harzen, während aliphatische Diisocyanate mehr oder weniger viskose Flüssigkeiten ergeben. Die Verfahrensprodukte zeichnen sich durch meist gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Auch mit den üblicherweise als Gegenkomponenten benutzten Polyhydroxylverbindungen, z. B. Polyester, Polyäthern, Polythioäthern oder Polyacetalen, sind sie sehr gut verträglich. Sie

eignen sich zur Herstellung von Überzügen, von Flächengebilden, von Klebstoffen, von homogenen oder porösen, elastischen oder starren Kunststoffen. Besonders auf dem Gebiet der Schaumstoffe können sie mit Vorteil verwendet werden, wobei sich ihre Lösungen in monomeren Diisocyanaten direkt einsetzen lassen.

### Beispiel 1

88 g (1 Mol) N,N'-Dimethylharnstoff und 1740 g (10 Mol) 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol werden unter Stickstoff auf 200°C erhitzt. Schon bei 40 bis 70°C löst sich der Dimethylharnstoff unter schwacher Reaktion vollständig. Bei 110°C beobachtet man eine beginnende Gelbfärbung, die sich im Reaktionsverlauf vertieft. Abspaltung von Methylisocyanat setzt oberhalb 150°C ein. Zu ihrer Erleichterung wird bei 180°C auf 320 Torr evakuiert. Innerhalb 75 Minuten bei 200°C erfolgt Abspaltung von 111 g (97,4% der Theorie) Methylisocyanat (Kp. 780 37°C), das in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur bleibt im Reaktionsgefäß eine goldgelbe Lösung von Polyisocyanat mit Biuretstruktur in 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol mit einem Isocyanatgehalt von 39,2% und einer Viskosität von 32,7 cP/25°C zurück.

Mit einem Rotationsverdampfer wird im Verlauf einer halben Stunde bei 115°C und 0,1 Torr monomeres Diisocyanat von Polyisocyanat fast vollständig abgetrennt. Das Polyisocyanat mit Biuretstruktur ist bei Raumtemperatur ein sprödes Harz mit einem Isocyanatgehalt von 24,9%.

### Beispiel 2

Das Gemisch von 44 g (0,5 Mol) N,N-Dimethylharnstoff und 840 g (5 Mol) Hexan-1,6-diisocyanat wird nach Verdrängen des Luftsauerstoffs 2 Stunden auf 210°C bei 250 Torr erhitzt. In dieser Zeit spalten sich 55 g = 96,5 Methylisocyanat ab. Das zurückbleibende hellgelbe Gemisch aus Polyisocyanat mit Biuretstruktur und Hexan-1,6-diisocyanat besitzt einen Isocyanatgehalt von 39,3% und eine Viskosität von 15 cP/25°C.

### Beispiele 3 bis 17

Wie im Beispiel 1, werden folgende N,N'-disubstituierte Harnstoffe mit Diisocyanaten zur Reaktion gebracht:

| Beispiel | N,N'-disubstituierter Harnstoff | Diisocyanat                      | Molverhältnis | Zeit<br>Stunden | Temperatur<br>°C | Druck<br>Torr |
|----------|---------------------------------|----------------------------------|---------------|-----------------|------------------|---------------|
| 3        | Diäthyl-                        | Hexan-1,6-diisocyanat            | 1 : 6         | 5               | 200              | 300           |
| 4        | Diäthyl-                        | 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol  | 1 : 6         | 4               | 180              | 200           |
| 5        | Di-n-propyl-                    | Hexan-1,6-diisocyanat            | 1 : 6         | 5               | 200              | 200           |
| 6        | Diallyl-                        | Hexan-1,6-diisocyanat            | 1 : 6         | 1,5             | 200              | 280           |
| 7        | Di-tert.-butyl-                 | Hexan-1,6-diisocyanat            | 1 : 6         | 0,5             | 190              | 200           |
| 8        | Dicyclo-hexyl-                  | Hexan-1,6-diisocyanat            | 1 : 6         | 5               | 180              | 200           |
| 9        | Dimethyl-                       | Diphenyl-methan-4,4'-diisocyanat | 1 : 8         | 2               | 200              | 300           |
| 10       | Diphenyl-                       | 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol  | 1 : 10        | 0,5             | 210              | 400           |

| Bei-spiel | N,N'-disubstituierter Harnstoff   | Diisocyanat                     | Molver-hältnis | Zeit Stunden | Tempe-ratur °C | Druck Torr |
|-----------|---|---------------------------------|----------------|--------------|----------------|------------|
| 11        | Diallyl-  | Cyclohexan-1,4-diisocyanat      | 1 : 10         | 2            | 200            | 300        |
| 12        | N-Methyl-N'-benzyl-   | 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol | 1 : 10         | 2            | 200            | 300        |
| 13        | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$<br>O<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$                       | 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol | 1 : 10         | 2            | 200            | 300        |
| 14        | $\text{CH}_3\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2$<br>$\text{CH}_3\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2$  | 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol | 1 : 10         | 5            | 200            | 320        |
| 15        | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_3)_3 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$<br>O<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_3)_3 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$ | 1-Methyl-2,4-diisocyanatobenzol | 1 : 10         | 2            | 200            | 300        |
| 16        | Monosubstituierte Harnstoffe  |                                 |                |              |                |            |
| 16        | Methylharnstoff   | Hexan-                          | 1 : 6          | 4            | 196            | 240        |
| 17        | Allylharnstoff  | Hexan-1,6-diisocyanat           | 1 : 8          | 4½           | 200            | 210        |

Es werden folgende Reaktionsprodukte erhalten:

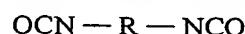
#### Reaktionsprodukte

| Bei-spiel | Isocyanatgehalt des Gemisches aus Polyisocyanat mit Biuretstruktur und monomerem Diisocyanat % NCO | Monoisocyanat                       | Siedepunkt °C             | Ausbeute, bezogen auf eingesetzten Harnstoff % |
|-----------|--|-------------------------------------|---------------------------|--|
| 3         | 32,5   | Äthylisocyanat                      | 60                        | 97,5   |
| 4         | 32,3   | Äthylisocyanat                      | 60                        | 87,4   |
| 5         | 29,9   | n-Propylisocyanat                   | 88                        | 96,6   |
| 6         | 30,5   | Allylisocyanat                      | 83                        | 96,5   |
| 7         | 37,6   | tert.-Butylisocyanat                |                           | 98,5   |
| 8         | —  | Cyclohexylisocyanat                 | Kp.14 = 58.               | 73,7   |
| 9         | —  | Methylisocyanat                     | 37                        | 84,1   |
| 10        | 36,2   | Phenylisocyanat                     | 166                       | 74,5   |
| 11        | 41,3   | Allylisocyanat                      | 83                        | 99   |
| 12        | 33,6   | Methylisocyanat und Benzylisocyanat | 37<br>Kp.15 = 108 bis 110 | 99   |
| 13        | 23,1   | Äthylisocyanat                      | 60                        | 76,2   |
| 14        | —  | Methylisocyanat                     | 37                        | 75,5   |
| 15        | 36,4   | Äthylisocyanat                      | 60                        | 99   |
| 16        | 25   | Methylisocyanat                     | 37                        | 75,5   |
| 17        | 30,7   | Allylisocyanat                      | 83                        | 70   |

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von mehr als zwei-  
wertigen Isocyanaten mit Biuretstruktur bzw.  
Carbamylbiuretstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 3 Mol

eines Diisocyanats der allgemeinen Formel



worin R einen divalenten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der substituiert sein oder auch Heteroatome enthalten kann, oder Gemische aus solchen

Diisocyanaten und Triisocyanaten mit 1 Mol eines Harnstoffs der allgemeinen Formel



oder



worin R die vorstehend genannte Bedeutung hat und R' einen monovalenten aliphatischen, cyclo- 10

aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein oder auch Heteroatome enthalten kann, oder mit Gemischen aus solchen Harnstoffen und trisubstituierten Harnstoffen, zumindest gegen Ende der Reaktion bei erhöhten Temperaturen bis zu 250°C umsetzt und daß man das gleichzeitig gebildete Monoisocyanat fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**